

29.09.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 1 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 7 5 7 0 3  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 2 7 5 7 0 3 ]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社ユアサコーポレーション

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

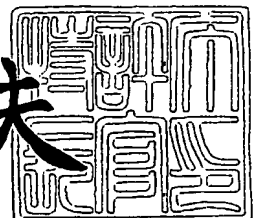
PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P02203  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 8/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ  
                        ーポレーション内  
    【氏名】 奥山 良一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ  
                        ーポレーション内  
    【氏名】 石丸 文也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ  
                        ーポレーション内  
    【氏名】 野村 栄一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ  
                        ーポレーション内  
    【氏名】 武光 孝智  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006688  
    【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション  
    【代表者】 大坪 愛雄  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 035172  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質膜を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けたセルが複数個直列または並列に接続された発電部と、前記負極に供給する液体燃料を貯蔵する燃料タンクと、前記燃料タンク内の液体燃料の濃度調整に用いる高濃度燃料を貯蔵する高濃度燃料タンクと、前記発電部の電池反応によって生成する生成水を貯蔵する水タンクと備えた液体燃料直接供給形燃料電池システムに、少なくとも温度検出素子を有した、液体燃料の濃度を検出するためのセンサー部を設け、前記センサー部からの出力信号に基づいて、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする液体燃料直接供給形燃料電池システム。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、センサー部を発電部と一体に設けたことを特徴とする液体燃料直接供給形燃料電池システム。

**【請求項 3】**

請求項 2 記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、センサー部は、温度検出素子、膜体および前記膜体の表面に設けられた、少なくとも一つの電極からなることを特徴とする液体燃料直接供給形燃料電池システム。

**【請求項 4】**

請求項 3 記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、プロトン導電性を有する高分子電解質膜を膜体とし、前記膜体の両面に設けられた、液体燃料が供給される第 1 電極と酸化剤ガスが供給される第 2 電極とを前記電極とし、前記第 1、第 2 電極間の電圧と温度検出素子によって得られた温度対応値とをセンサー部からの出力信号とし、前記電圧を前記温度対応値に基づいて液体燃料の濃度に変換し、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする液体燃料直接供給形燃料電池システム。

**【請求項 5】**

請求項 3 記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、液体燃料を透過させる液体透過性膜を膜体とし、前記膜体を透過した液体燃料を酸化させる触媒を具備した酸化電極を前記電極とし、前記酸化電極側に酸化剤ガスを供給して膜体を透過した液体燃料が前記酸化電極によって酸化されるようにし、それによる温度を温度検出素子によって検出し、該温度をセンサー部からの出力信号とし、前記温度を液体燃料の濃度に変換し、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする液体燃料直接供給形燃料電池システム。

**【請求項 6】**

請求項 5 記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、膜体を透過した液体燃料の酸化によるセンサー部の温度変化を温度検出素子によって検出し、該温度変化をセンサー部からの出力信号とし、該変化を液体燃料の濃度変化に変換し、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする液体燃料直接供給形燃料電池システム。

**【請求項 7】**

請求項 5 記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、発電部の液体燃料供給口の近傍または発電部の液体燃料排出口の近傍、の少なくとも一方に該近傍の温度を検出する温度検出手段が設けられ、膜体を透過した液体燃料の酸化によるセンサー部の温度を温度検出素子によって検出し、該温度をセンサー部からの出力信号とし、前記温度検出手段によって検出された前記近傍の温度と前記センサー部からの出力信号との差を液体燃料の

濃度に変換し、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする液体燃料直接供給形燃料電池システム。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかによって、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの液体燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う液体燃料直接供給形燃料電池システムの運転制御方法。

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれかによって、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの液体燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つの機能を有する液体燃料直接供給形燃料電池システムの運転制御装置。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体燃料直接供給形燃料電池システムとその運転を制御する運転制御方法および運転制御装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は液体燃料直接供給形燃料電池システムとその運転を制御する運転制御方法および運転制御装置に関するもので、さらに詳しく言えば、前記システムを最適な条件下で運転するために、燃料電池に供給する液体燃料の濃度をコントロールした液体燃料直接供給形燃料電池システムとその運転を制御する運転制御方法および運転制御装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、環境問題や資源、エネルギー問題への対策が重要になってきており、その対策の一つとして燃料電池の開発が活発に行われるようになってきている。このような燃料電池のなかで、有機溶媒と水を主成分とする液体燃料を改質、ガス化することなく直接発電に利用する液体燃料直接供給形燃料電池、特に、液体燃料にメタノールを用いた直接メタノール形燃料電池は、構造がシンプルで小型化、軽量化が容易であるということから、携帯用電源やコンピュータ用電源等の小型電源をはじめ、種々の可搬形電源や分散形電源としても有望である。

## 【0003】

このような直接メタノール形燃料電池は、プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質膜を介して正極と負極を接合し、この接合体を、負極側に配置した、液体燃料としてのメタノール水溶液を供給するための負極側セパレータと、正極側に配置した、酸化剤ガスとしての空気を供給するための正極側セパレータとで挟持してセルとし、さらに、このセルを複数個積層して発電部とすることによって構成されている。

## 【0004】

また、上記した発電部からなる直接メタノール形燃料電池では、それを安定して運転するために、液体燃料としてのメタノール水溶液が適正に供給でき、酸化剤ガスとしての空気が適正に供給できるようにした、直接メタノール形燃料電池システムが構成される。すなわち、メタノール水溶液と空気が適正に供給されると、直接メタノール形燃料電池においては、負極ではメタノールと水が反応して二酸化炭素が生成するとともに水素イオンと電子を放出し、正極では酸素が前記水素イオンと電子を取り込んで水を生成し、外部回路に起電力を得ることができ、負極側からは反応に寄与しなかったメタノール水溶液と反応生成物としての二酸化炭素が排出され、正極側からは酸素が消費された空気と反応生成物としての水が排出される。

## 【0005】

ところが、プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質膜は、プロトンが移動しやすいだけでなく、メタノールも透過しやすいという性質を有しているため、負極に供給されたメタノールの一部が電解質膜を通して正極に到達し、結果として、正極の電位を低下させるだけでなく、電池全体のエネルギー効率を低下させる原因になる。すなわち、メタノール濃度を高くすると、透過するメタノールの量が増大して正極電位が著しく低下して出力電圧が低下し、電池全体のエネルギー効率が低下する。また、メタノール濃度を低くすると、透過するメタノールの量が低減できるが、反応に必要なメタノールが負極に十分供給されないために出力電流が取り出せなくなり、電池全体のエネルギー効率が低下する。従って、直接メタノール形燃料電池システムを最適な条件下で運転させるためには、メタノール濃度と負極へのメタノールの供給量の適正な管理が不可欠であった。

## 【0006】

これまでの直接メタノール形燃料電池システムにおけるメタノール水溶液中のメタノール濃度は、電気化学的な限界電流を利用した方法、赤外吸収を利用した方法、比重の変化を利用した方法、屈折率の変化を利用した方法によって管理されていた。電気化学的な限

界電流を利用した方法は、プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質膜を介して負極と正極とを対設した限界電流測定用セルを準備し、このセルを被検出体のメタノール水溶液に浸漬し、前記正、負極間に定電圧を印加し、限界電流測定用セルに流れる電流値から濃度を検出する方法である。次に、赤外吸収を利用した方法は、メタノール水溶液中のメタノール濃度が高くなると、特定の周波数の赤外吸収が増大することに基づいて濃度を検出するものである。次に、比重を利用した方法は、メタノール水溶液中のメタノール濃度が高くなると、比重が低下することに基づいて濃度を検出するものである。次に、屈折率を利用した方法は、メタノール水溶液中のメタノール濃度が高くなると、屈折率が大きくなることに基づいて濃度を検出するものである。

【0007】

【特許文献1】特表2002-520778号公報

【0008】

上記特許文献1によれば、直接メタノール形燃料電池を含む電気化学的燃料電池に、その活性度を測定するためのセンサー電池を設けることが開示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記した、電気化学的な限界電流を利用した方法は、限界電流測定用セルに定電圧を常時印加しておく必要性から、エネルギーの損失が大きいという問題があるだけでなく、燃料電池を長期間運転するためには、限界電流測定用セルが消耗すれば、それを交換しなければならない、メンテナンスが煩雑になるという問題があった。また、赤外吸収を利用した方法は、赤外線発生装置を必要とするため、燃料電池のコストが高くなるという問題があるだけでなく、小型化が求められている直接メタノール形燃料電池システムへの適用が困難であるという問題があった。また、比重の変化を利用した方法は、直接メタノール形燃料電池システムが運転中であれば、メタノール水溶液は常に流動していて、気泡の混入もあることから、正確な比重を測定することが困難であるという問題があった。また、屈折率の変化を利用した方法は、屈折率を検出するためのCCDが必要となるため、作動温度が80℃以上になる可能性のある直接メタノール燃料電池システムへの適用が困難であるという問題に加え、比重を利用した方法と同様に、気泡の混入によって正確な濃度を検出することができないという問題があった。従って、上述した方法では、直接メタノール形燃料電池システムにおけるメタノール水溶液中のメタノール濃度を適正に管理することはできないというのが現状であった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記した課題に鑑み、温度検出素子によって検出された温度に対応させて液体燃料の濃度を検出するためのセンサー部を設けて、メタノール水溶液中のメタノール濃度が適正に管理できるようにするとともに、供給される液体燃料の供給量が適正に制御できるようにした、直接メタノール形燃料電池システムのような液体燃料直接供給形燃料電池システムとその運転を制御する運転制御方法および運転制御装置を提供する。

【0011】

すなわち、その請求項1記載の発明は、プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質膜を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けたセルが複数個直列または並列に接続された発電部と、前記負極に供給する液体燃料を貯蔵する燃料タンクと、前記燃料タンク内の液体燃料の濃度調整に用いる高濃度燃料を貯蔵する高濃度燃料タンクと、前記発電部の電池反応によって生成する生成水を貯蔵する水タンクとを備えた液体燃料直接供給形燃料電池システムに、少なくとも温度検出素子を有した、液体燃料の濃度を検出するためのセンサー部を設け、前記センサー部からの出力信号に基づいて、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または、燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特

徴とする。

【0012】

また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、センサー部を発電部と一体に設けたことを特徴とする。

【0013】

また、請求項3記載の発明は、請求項2記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、センサー部は、温度検出素子、膜体および前記膜体の表面に設けられた、少なくとも一つの電極からなることを特徴とする。

【0014】

また、請求項4記載の発明は、請求項3記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、プロトン導電性を有する高分子電解質膜を膜体とし、前記膜体の両面に設けられた、液体燃料が供給される第1電極と酸化剤ガスが供給される第2電極とを前記電極とし、前記第1、第2電極間の電圧と温度検出素子によって得られたセンサー部の温度対応値とをセンサー部からの出力信号とし、前記電圧を前記温度対応値に基づいて液体燃料の濃度に変換し、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする。

【0015】

また、請求項5記載の発明は、請求項3記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、液体燃料を透過させる液体透過性膜を膜体とし、前記膜体を透過した液体燃料を酸化させる触媒を具備した酸化電極を前記電極とし、前記酸化電極側に酸化剤ガスを供給して膜体を透過した液体燃料が前記酸化電極によって酸化されるようにし、それによる温度を温度検出素子によって検出し、該温度をセンサー部からの出力信号とし、前記温度を液体燃料の濃度に変換し、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする。

【0016】

また、請求項6記載の発明は、請求項5記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、膜体を透過した液体燃料の酸化によるセンサー部の温度変化を温度検出素子によって検出し、該温度変化をセンサー部からの出力信号とし、該変化を液体燃料の濃度変化に変換し、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする。

【0017】

また、請求項7記載の発明は、請求項5記載の液体燃料直接供給形燃料電池システムにおいて、発電部の液体燃料供給口の近傍または発電部の液体燃料排出口の近傍、の少なくとも一方に該近傍の温度を検出する温度検出手段が設けられ、膜体を透過した液体燃料の酸化によるセンサー部の温度を温度検出素子によって検出し、該温度をセンサー部からの出力信号とし、前記温度検出手段によって検出された前記近傍の温度と前記センサー部からの出力信号との差を液体燃料の濃度に変換し、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの高濃度燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う制御装置を設けたことを特徴とする。

【0018】

また、請求項8記載の発明は、請求項1～7のいずれかによって、高濃度燃料タンクから燃料タンクへの液体燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つを行う運転制御方法である。

【0019】

また、請求項9記載の発明は、請求項1～7のいずれかによって、高濃度燃料タンクか

ら燃料タンクへの液体燃料の供給量の制御、水タンクから燃料タンクへの水の供給量の制御または燃料タンクから発電部への液体燃料の供給量の制御、の少なくとも一つの機能を有する運転制御装置である。

#### 【0020】

上記請求項1～3の液体燃料直接供給形燃料電池システムによれば、センサー部からの出力信号によって液体燃料の濃度を検出（請求項1）し、該センサー部を発電部と一体に（請求項2）設けているから、コンパクトなシステムの構成に寄与することができ、センサー部を温度検出素子、膜体および前記膜体の表面に設けられた、少なくとも一つの電極としている（請求項3）から、センサー部を簡便化することができる。

#### 【0021】

上記請求項4～6の液体燃料直接供給形燃料電池システムによれば、<sup>1</sup>プロトン導電性を有する高分子電解質膜を膜体とし、前記膜体の両面に設けられた、液体燃料が供給される第1電極と酸化剤ガスが供給される第2電極とを前記電極とし、前記第1、第2電極間の電圧と温度検出素子によって得られた温度対応値とをセンサー部からの出力信号とする（請求項4）か、液体透過性膜を膜体とし、前記膜体を透過した液体燃料を酸化させる触媒を具備した酸化電極を前記電極とし、前記酸化電極側に酸化剤ガスを供給して膜体を透過した液体燃料が前記酸化電極によって酸化されるようにし、それによる温度または温度変化を温度検出素子によって検出し、該温度をセンサー部からの出力信号とする（請求項5、6）か、によって、液体燃料の濃度を検出しているから、上記した作用効果に加えて、セルスタックと同様の、簡便な構造のセンサー部を用いて液体燃料の濃度の適正な制御をすることができる。

#### 【0022】

上記請求項7の液体燃料直接供給形燃料電池システムによれば、発電部の液体燃料供給口の近傍または発電部の液体燃料排出口の近傍、の少なくとも一方に該近傍の温度を検出する温度検出手段を設け、膜体を透過した液体燃料の酸化によるセンサー部の温度を温度検出素子によって検出し、該温度をセンサー部からの出力信号とし、前記温度検出手段によって検出された前記近傍の温度と前記センサー部からの出力信号との差を液体燃料の濃度に変換しているから、上記した作用効果に加えて、液体燃料の濃度の適正な制御を、さらに高精度に行うことができる。

#### 【0023】

上記請求項8の運転制御方法によれば、従来の電気化学的な限界電流を利用した方法のような定電圧を印加する装置を用いなくとも、その運転制御ができ、比重の変化を利用した方法や屈折率の変化を利用した方法において問題になった、液体燃料の流動や気泡の混入による影響を受けないで、その運転制御ができる。

#### 【0024】

上記請求項9の運転制御装置によれば、検出のためのエネルギーの損失が低減できるとともに、従来の装置において必要であった、定電圧を印加する装置、赤外発生装置、比重計、屈折率計も不要にできるから、制御装置をコンパクトにすることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

本発明の液体燃料直接供給形燃料電池システムは、液体燃料の濃度を、センサー部の電圧と温度対応値を検出することにより、またはセンサー部の温度を検出することにより、供給される液体燃料を、適正な濃度に制御しているから、最適な条件下での運転を可能にすることができる。また、本発明の液体燃料直接供給形燃料電池システムの運転を制御する運転制御方法および運転制御装置は、液体燃料直接供給形燃料電池システムを最適な条件下で運転するのに寄与することができるから、直接メタノール形燃料電池システムのような液体燃料直接供給形燃料電池システムの普及に寄与するところが大である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0026】

以下、本発明をその実施の形態に基づいて説明する。



## 【0027】

本発明の実施の形態に係る液体燃料直接供給形燃料電池システムとその運転を制御する運転制御方法および運転制御装置を検証するために以下のようにして、発電部とセンサー部を作製し、これらを一体化してセルスタックとした。

## 【0028】

発電部の作製

白金とルテニウムとを活性炭素に担持させてなる燃料極触媒に、テフロン（登録商標）分散液およびナフィオン（登録商標）溶液を混合して作製した燃料極ペーストを、カーボンペーパー上に塗布して負極を得、白金を活性炭素に担持させてなる空気極触媒に、テフロン（登録商標）分散液およびナフィオン（登録商標）溶液を混合して作製した空気極ペーストを、カーボンペーパーに塗布して正極を得た。次に、これらをナフィオン（登録商標）117からなる電解質膜（膜体）の両面にホットプレスで接合し、得られた接合体を正極側セパレータと負極側セパレータとで挟持してセルを作製し、さらに、このセルを34セル積層することによって直列に接続して発電部とした。

センサー部の作製

前述したセルと同様の構成とし、前記電解質膜の両面に、前記負極と同様に作製した第1電極と、前記正極と同様に作製した第2電極とを設け、負極側セパレータにサーミスタ（温度検出素子）を設けたものとした。

セルスタックの作製

センサー部と発電部との間に電氣的に絶縁するためのシリコンゴムを介して積層し、センサー部と発電部とを一体化してセルスタックとした。このように一体化したのは、液体燃料としてのメタノール水溶液が、発電部の負極側セパレータのマニホールドからセンサー部の第1電極に流れ、酸化剤ガスとしての空気が、発電部の正極側セパレータのマニホールドからセンサー部の第2電極に流れて、前記第1、第2電極間に電位差（電圧）を発生させるとともに、前記サーミスタは温度対応値（センサー部の温度に対応する値）を発生させるので、前記電圧を検出し、該電圧を前記温度対応値に対応したメタノール水溶液中のメタノール濃度に変換し、該濃度の管理を行うことを目的としたことによる。

## 【0029】

評価試験1

上記セルスタックにおいて、第1、第2電極間の電圧と温度検出素子からの温度対応値とをセンサー部からの出力信号として得ることにより、メタノール水溶液中のメタノール濃度が温度補正されて検出できるかどうかを確認するために以下の評価試験1を行った。すなわち、図1に示したように、セルスタック1（センサー部12と発電部11を一体化したもの）を恒温槽10内にセットし、負極側に燃料タンク2から液送ポンプ21を介して液体燃料としてのメタノール水溶液を供給し、正極側にブロー3から酸化剤ガスとしての空気を供給し、負極側からは反応生成物としての二酸化炭素と反応に寄与しなかったメタノール水溶液を液体燃料排出容器4に回収し、正極側からは反応生成物としての水と反応に寄与しなかった空気を排出するようにし、前述した電圧と温度対応値を検出するようにした。そして、燃料タンク2内のメタノール水溶液中のメタノール濃度を、0.5M、1M、1.5M、2Mとし、恒温槽10内の温度を30℃、50℃、70℃とし、メタノール水溶液の流速を500ミリリットル/分、空気の流速を40リットル/分としてセルスタック1を運転し、メタノール水溶液中のメタノール濃度に対して、前記電圧と温度との関係を測定し、結果を図2に示す。

結果

図2の結果より、温度が同じであれば、メタノール水溶液中のメタノール濃度が低くなると、電圧が高くなり、その変化幅は温度が高いほど大きいことがわかる。このことから、センサー部からの出力信号として、電圧と温度対応値を測定するとメタノール水溶液中のメタノール濃度が検出できることがわかる。

## 【0030】

（実施形態1）

### 直接メタノール形燃料電池システムの構成

前記セルスタック 1 を恒温槽 10 から取り出して、図 3 に示すような直接メタノール形燃料電池システムとし、これを実施形態 1 とした。すなわち、図 3 に示したように、セルスタック 1 と、液体燃料としてのメタノール水溶液を貯蔵する燃料タンク 2 と、前記メタノール水溶液中のメタノール濃度の調整に用いる高濃度燃料（50 体積%のメタノール水溶液）を貯蔵する高濃度燃料タンク 5 とを設け、燃料タンク 2 からセルスタック 1 に供給されるメタノール水溶液中のメタノール濃度を、図 2 に示した関係に基づいて制御するために、燃料タンク 2 と高濃度燃料タンク 5 との間に電磁弁 6 を設け、電磁弁 6 を、センサー部 12 からの出力信号である電圧と温度対応値とを制御装置 7 に入力し、たとえば後述するアルゴリズムに基づいて得られた制御信号で制御し、高濃度燃料タンク 5 から燃料タンク 2 に供給される 50 体積%のメタノール水溶液の供給量が制御されるようにした。なお、制御装置 7 による制御、たとえば電磁弁 6 の開閉時間の制御等は、燃料タンク 2 からセルスタック 1 に供給されるメタノール水溶液中のメタノール濃度や高濃度燃料タンク 5 に貯蔵される 50 体積%のメタノール水溶液中のメタノール濃度によって変更し得るものであることは言うまでもない。

### 直接メタノール形燃料電池システムの運転制御

上記した直接メタノール形燃料電池システムの運転を制御する方法は図 4 に示したアルゴリズムにより、その運転を制御する装置は前記アルゴリズムを実現する装置である。すなわち、図 2 に示した関係に基づいて制御するため、たとえば、メタノール水溶液中のメタノール濃度を 1 M に制御するためには、センサー部 12 によって検出された電圧が、センサー部の温度検出素子によって得られた温度対応値に係数 0.53 を掛け、これに 603 を加えた値より大であれば、電磁弁 6 を開いて、一定時間、高濃度燃料タンク 5 から燃料タンク 2 に 50 体積%のメタノール水溶液が供給されるようにし、前記電圧が、前記値より小であれば、電磁弁 6 を閉じて高濃度燃料タンク 5 から燃料タンク 2 に 50 体積%のメタノール水溶液が供給されないようにした。なお、前述した係数等の値や電磁弁 6 の開閉時間は、燃料タンク 2 からセルスタック 1 に供給されるメタノール水溶液中のメタノール濃度や高濃度燃料タンク 5 に貯蔵される高濃度燃料（50 体積%のメタノール水溶液）の濃度によって変更し得るものであることは言うまでもない。

#### **【0031】**

### 評価試験 2

上記した直接メタノール形燃料電池システムを、メタノール水溶液の流速を 500 ミリリットル/分、空気の流速を 40 リットル/分とし、セルスタック 1 から一定出力（100 W）が得られるように連続運転し、ガスクロマトグラフィーによって燃料タンク 2 中のメタノール水溶液の濃度の推移を適宜測定するとともに、センサー部 12 の電圧の挙動を測定し、結果を図 5 に示す。

### 結果

図 5 から、メタノール水溶液中のメタノール濃度は、管理目標である 1 M に対し、0.9 M から 1.1 M の間で制御されていることがわかる。つまり、メタノール水溶液中のメタノール濃度が 1 M 以下に低下した時点で、電磁弁 6 の開放によって 50 体積%のメタノール水溶液が滴下され、これによってメタノール水溶液中のメタノール濃度は 1.1 M 程度まで上昇し、管理目標に維持される制御が行われていることが確認できた。このことにより、メタノール水溶液中のメタノール濃度を検出するために、センサー部 12 を設け、その電圧を温度補正した関係からメタノール水溶液中のメタノール濃度を制御する方法が有効であることがわかる。

#### **【0032】**

### セルスタックの作製

前述したセルを 34 セル積層することによって直列に接続した発電部と、液体（メタノール）透過性膜としてのナフィオン（登録商標）112 を介して前記負極（第 1 電極）および正極（酸化電極）と同様の電極を対設し、該液体透過性膜（膜体）の近傍（たとえば負極側セパレータ）に温度検出素子（サーミスタ）を設けたセンサー部とを、前記発電部

との絶縁のためのシリコンゴムを介して一体化してセルスタックとした。このように一体化したのは、メタノール水溶液が発電部の負極側セパレータのマニホールドからセンサー部の第1電極（負極側）を経て膜体を透過して酸化電極側に流れ、空気が発電部の正極側セパレータのマニホールドからセンサー部の酸化電極側に供給され、それによってセンサー部の酸化電極の触媒によってメタノール水溶液が酸化されてその温度を上昇させ、膜体を透過するメタノール水溶液の量はメタノール水溶液中のメタノール濃度に依存し、メタノール水溶液の酸化による温度の上昇は膜体を透過したメタノール水溶液中のメタノール濃度に依存するので、この温度をセンサー部からの出力信号として得、これをメタノール水溶液中のメタノール濃度に変換し、該濃度の管理を行うことを目的としたことによる。

#### 【0033】

##### 評価試験3

上記したセルスタックに、流速を500ミリリットル/分で、メタノール濃度が0.5M、1.0M、1.5Mおよび2.0Mのメタノール水溶液を供給するとともに、流速を40リットル/分で空気を供給し、セルスタックから一定出力（100W）が得られるように運転し、温度検出素子によって検出されるセンサー部の温度を測定した結果を図6に示す。なお、測定は、メタノール濃度が0.5Mのメタノール水溶液を供給してセンサー部の温度が50℃になった時点から開始した。

##### 結果

図6から、メタノール水溶液中のメタノール濃度が高くなると温度検出素子によって検出されるセンサー部の温度も高くなることがわかる。このことから、メタノール水溶液中のメタノール濃度は、センサー部の温度を検出すれば、検出できることがわかる。

#### 【0034】

##### （実施形態2）

##### 直接メタノール形燃料電池システムの構成

前記セルスタックを、図7に示すような直接メタノール形燃料電池システムとし、これを実施形態2とした。すなわち、図7に示したように、セルスタック1と、液体燃料としてのメタノール水溶液を貯蔵する燃料タンク2と、前記メタノール水溶液の濃度調整に用いる高濃度燃料（50体積%のメタノール水溶液）を貯蔵する高濃度燃料タンク5と、前記発電部11の電池反応によって生成した生成水を貯蔵する水タンク9とを設け、セルスタック1の負極側に、燃料タンク2から液送ポンプ21を介して液体燃料としてのメタノール水溶液を供給し、正極側に、ブロー3から酸化剤ガスとしての空気を供給し、負極側からは反応生成物としての二酸化炭素と反応に寄与しなかったメタノール水溶液が排出されて燃料タンク2に戻されるようにし、正極側からは反応生成物としての水と反応に寄与しなかった空気が排出されて気液分離器8を経由して生成水が水タンク9に回収されるようにし、温度検出素子によって検出されるセンサー部の温度を制御装置7に入力することによって、前記水タンク9から液送ポンプ91を介して前記燃料タンク2に戻される生成水の量と、高濃度燃料タンク5から液送ポンプ51を介して前記燃料タンク2に供給される50体積%のメタノール水溶液の量と、燃料タンク2から液送ポンプ21を介してセルスタック1に供給されるメタノール水溶液の量の少なくとも一つを制御するようにした。

##### 直接メタノール形燃料電池システムの運転制御

上記した直接メタノール形燃料電池システムを、前述した実施形態1と同様のアルゴリズムによって運転制御した。

#### 【0035】

##### 評価試験4

液送ポンプ51を作動させ、高濃度燃料タンク5から液送ポンプ51を介して燃料タンク2に50体積%のメタノール水溶液が供給されるようにし、メタノール水溶液の流速を500ミリリットル/分、空気の流速を40リットル/分として、セルスタック1を、一定出力（100W）が得られるようにしながら連続運転し、ガスクロマトグラフィーによって燃料タンク2内のメタノール水溶液中のメタノール濃度の推移を適宜測定するととも

に、発電部 11 の電圧の挙動を測定した結果を図 8 に示す。

#### 結果

図 8 から、メタノール水溶液中のメタノール濃度は、管理目標である 1 M に対し、0.5 M から 1.5 M の間で制御されていることがわかる。つまり、メタノール水溶液中のメタノール濃度が 1 M 以下に低下した時点で、液送ポンプ 51 を作動させることによって 50 体積% のメタノール水溶液が流れ込んで、これによってメタノール水溶液中のメタノール濃度は 1.5 M 程度まで上昇し、管理目標に維持される制御が行われていることが確認できた。このことにより、センサー部の温度を検出し、この検出値と当該温度に対応したメタノール水溶液中のメタノール濃度との関係から該濃度の制御方法が有効であることがわかる。

#### 【0036】

上記したシステムでは、図 3 の電磁弁 6 に代えて液送ポンプ 51 を用いたものであるが、液送ポンプ 51 に代えて電磁弁 6 を用いることもでき、このような制御装置 7 による制御は、燃料タンク 2 からセルスタック 1 に供給されるメタノール水溶液中のメタノール濃度や供給量、高濃度燃料タンク 5 に貯蔵される高濃度燃料の濃度、メタノール水溶液中のメタノール濃度の管理目標によって適宜変更し得るものである。

#### 【0037】

また、液送ポンプ 51 に加えて、水タンク 9 から燃料タンク 2 に生成水を戻すための液送ポンプ 91 も制御装置 7 によって制御されるようにすると、さらに高い精度で濃度の制御ができる。

#### 【0038】

また、燃料タンク 2 からセルスタック 1 にメタノール水溶液を供給するための液送ポンプ 21 も制御装置 7 によって制御されるようにすると、上記したシステムの安定した運転制御ができる。

#### 【0039】

(実施形態 3)

#### 直接メタノール形燃料電池システムの構成

センサー部 12 の温度検出素子に加えて、液送ポンプ 21 からセルスタック 1 に至る経路に温度検出手段 A を設け、センサー部 12 の温度検出素子によって検出される温度と、温度検出手段 A によって検出される温度（セルスタック 1 に供給されるメタノール水溶液の温度）とを制御装置 7 に入力し、その温度差によって制御装置 7 が制御されるようにした図 9 のようなシステムを構成した。

#### 直接メタノール形燃料電池システムの運転制御

上記した直接メタノール形燃料電池システムを、前述した実施形態 1 と同様のアルゴリズムによって運転制御した。

#### 【0040】

#### 評価試験 5

上記した直接メタノール形燃料電池システムを、前述した各濃度のメタノール水溶液を、温度を 40℃、50℃、60℃、70℃ にして評価試験 3 と同様に供給し、センサー部 12 の温度検出素子によって得られる温度と温度検出手段 A によって得られる温度との間の温度差と、メタノール水溶液中のメタノール濃度との関係を測定し、結果を図 10 に示す。

#### 結果

図 10 から、メタノール水溶液中のメタノール濃度が高くなると前記温度差も大きくなることがわかる。このことにより、前記温度差を検出することによってメタノール水溶液中のメタノール濃度が適正に制御できることがわかる。

#### 【0041】

(実施形態 3 の変形例)

上記実施形態 3 に対し、図 11 に示したように、セルスタック 1 から気液分離器 8 に至る経路にも温度検出手段 B を設けたシステムを構成し、センサー部 12 の温度検出素子に

よって検出される温度と温度検出手段Aによって検出される温度、およびセンサー部12の温度検出素子によって検出される温度と温度検出手段Bによって検出される温度を制御装置7に入力し、前者の各温度間の温度差aと後者の各温度間の温度差bによって制御装置7が制御されるようにしたものも同様にメタノール水溶液中のメタノール濃度の制御は可能であると考えられる。

#### 【0042】

前述した実施形態2で用いた液体燃料透過性の膜体としては、パーフルオロスルホン酸系の膜のうち、メタノール水溶液のクロスオーバーの大きいものが使用でき、少なくとも酸化電極に具備させる、液体燃料を酸化させる触媒としては、通常の空気極に用いられる白金触媒が使用できる。これにより、クロスオーバーした液体燃料が白金触媒によって酸化されて発熱するので、この発熱量からクロスオーバーによる発熱量を算出し、その発熱量からメタノール水溶液中のメタノール濃度を算出するものである。また、実際のシステムにおいては、発熱量からメタノール水溶液中のメタノール濃度を算出する際には、発電によるジュール熱も考慮する必要がある。なお、上記実施形態2、3においては、負極（第1電極）は必ずしも必要としない。

#### 【0043】

上述した各実施形態は、それぞれ電圧検出、温度検出および温度差検出によってメタノール水溶液中のメタノール濃度を検出するものであるが、これらは適宜併用できることは言うまでもない。たとえば、図11に示したシステムでは、セルスタック1のセンサー部12で電圧を検出し、液送ポンプ21からセルスタック1に至る経路に設けた温度検出手段Aとセルスタック1から気液分離器8に至る経路に設けた温度検出手段Bとで温度差を検出するようにもできる。

#### 【0044】

また、上記した実施形態2以下に係る直接メタノール形燃料電池システムの運転制御装置や運転制御方法についても実施形態1と同様に実現することもでき、上記した電圧検出、温度検出および温度差検出を併用した形態でも実現することができる。

#### 【0045】

また、上記した実施形態では、いずれも定出力での運転に基づいているが、実際の運転は、負荷変動、酸化剤ガスや液体燃料の流速、起動時であるか定常時であるか、等によって検出される温度が影響を受けることが考えられるが、このような条件をあらかじめパラメータとして制御装置に入力しておき、温度検出素子によって検出されたデータをこれらのパラメータに基づいて補正するようにしておけば、より高精度な運転制御が実現できる。

#### 【0046】

また、上記した実施形態では、直接メタノール形燃料電池システムについて説明したが、メタノール以外の液体燃料、たとえばエタノール、ジメチルエーテル、イソプロピルアルコールなどを用いた液体燃料直接供給形燃料電池システムにも適用できることは言うまでもない。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0047】

【図1】 本発明の前提となるセルスタックを評価試験1に供した際の構成図である。

【図2】 評価試験1の結果を示した図である。

【図3】 本発明の実施形態1に係る直接メタノール形燃料電池システムの構成図である。

【図4】 前記実施形態1に係るシステムの運転制御方法のアルゴリズムの一例である。

【図5】 前記実施形態1に係るシステムを運転した際のメタノール水溶液中のメタノール濃度とセンサー部の電圧の挙動を示した図（評価試験2の結果を示した図）である。

【図6】 実施形態2に係るシステムに使用されるセルスタックを運転した際のメタノ

ール水溶液中のメタノール濃度に対して温度がどのように変化するかを試験した結果を示した図（評価試験3の結果を示した図）である。

【図7】本発明の実施形態2に係る直接メタノール形燃料電池システムの構成図である。

【図8】前記実施形態2に係るシステムを運転した際のメタノール水溶液中のメタノール濃度とセンサー部の電圧の挙動を示した図（評価試験4の結果を示した図）である。

【図9】本発明の実施形態3に係る直接メタノール形燃料電池システムの構成図である。

【図10】センサー部12に設けた温度検出用素子によって検出される温度と温度検出手段Aによって検出される温度との間の温度差と、メタノール水溶液中のメタノール濃度との関係を測定した図（評価試験5の結果を示した図）である。

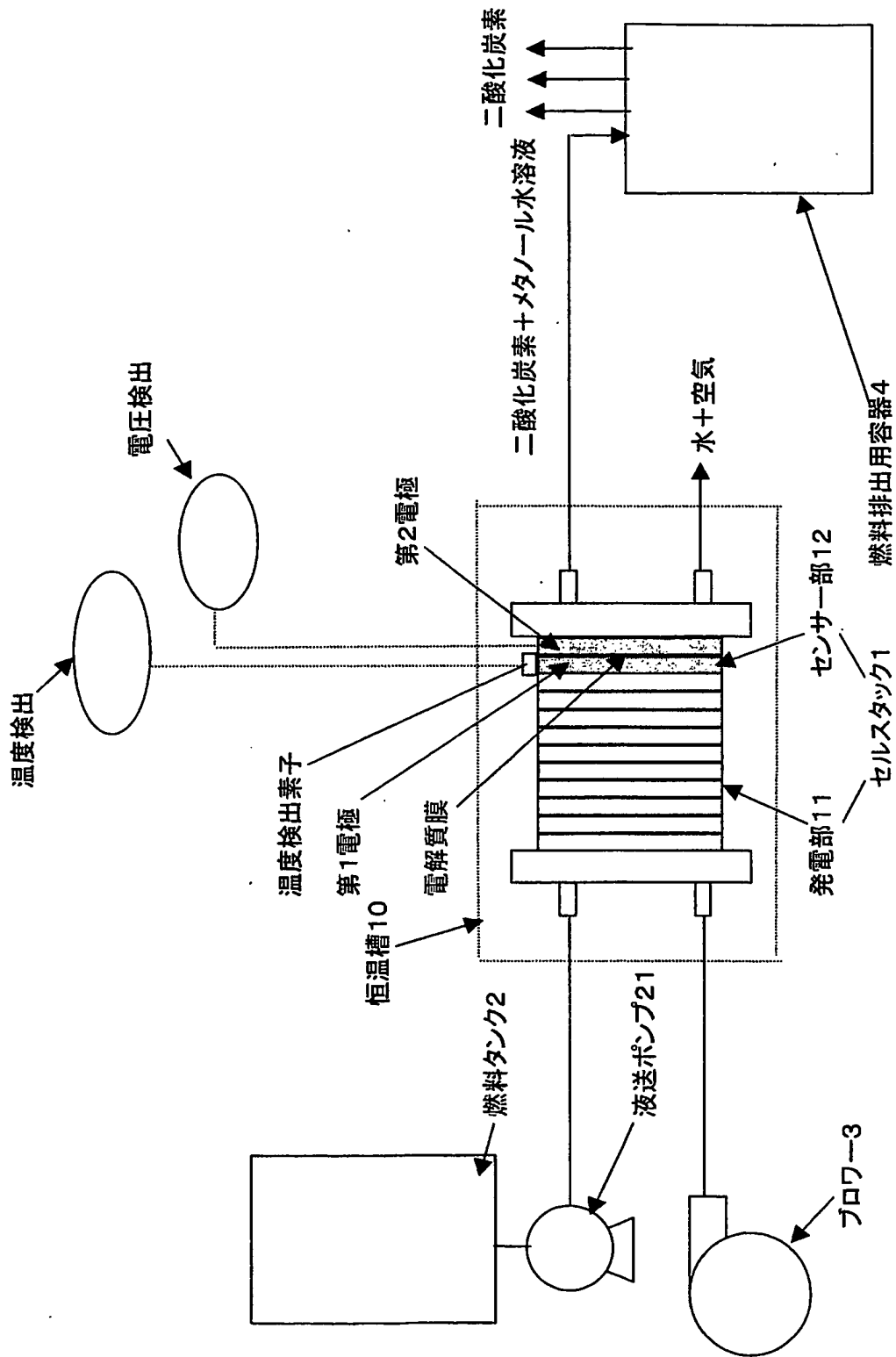
【図11】実施形態3の変形例に係る直接メタノール形燃料電池システムの構成図である。

【符号の説明】

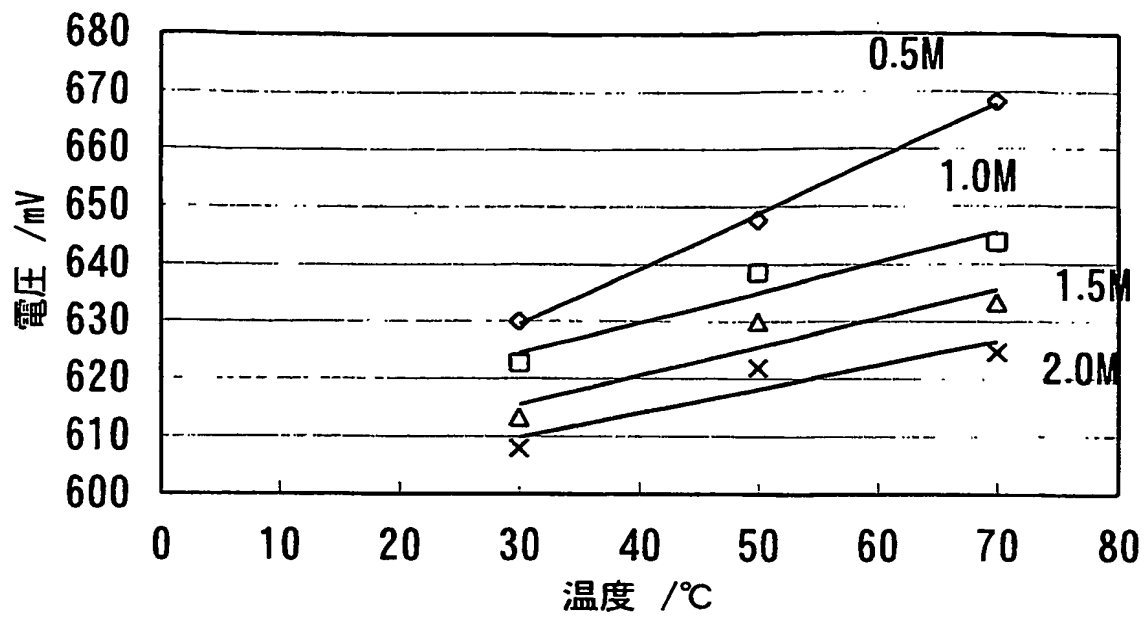
【0048】

- |       |          |
|-------|----------|
| 1     | セルスタック   |
| 2     | 燃料タンク    |
| 3     | プロワー     |
| 4     | 液体燃料排出容器 |
| 5     | 高濃度燃料タンク |
| 6     | 電磁弁      |
| 7     | 制御装置     |
| 8     | 気液分離器    |
| 9     | 水タンク     |
| 10    | 恒温槽      |
| 11    | 発電部      |
| 12    | センサー部    |
| 21、51 | 液送ポンプ    |

【書類名】 図面  
【図1】

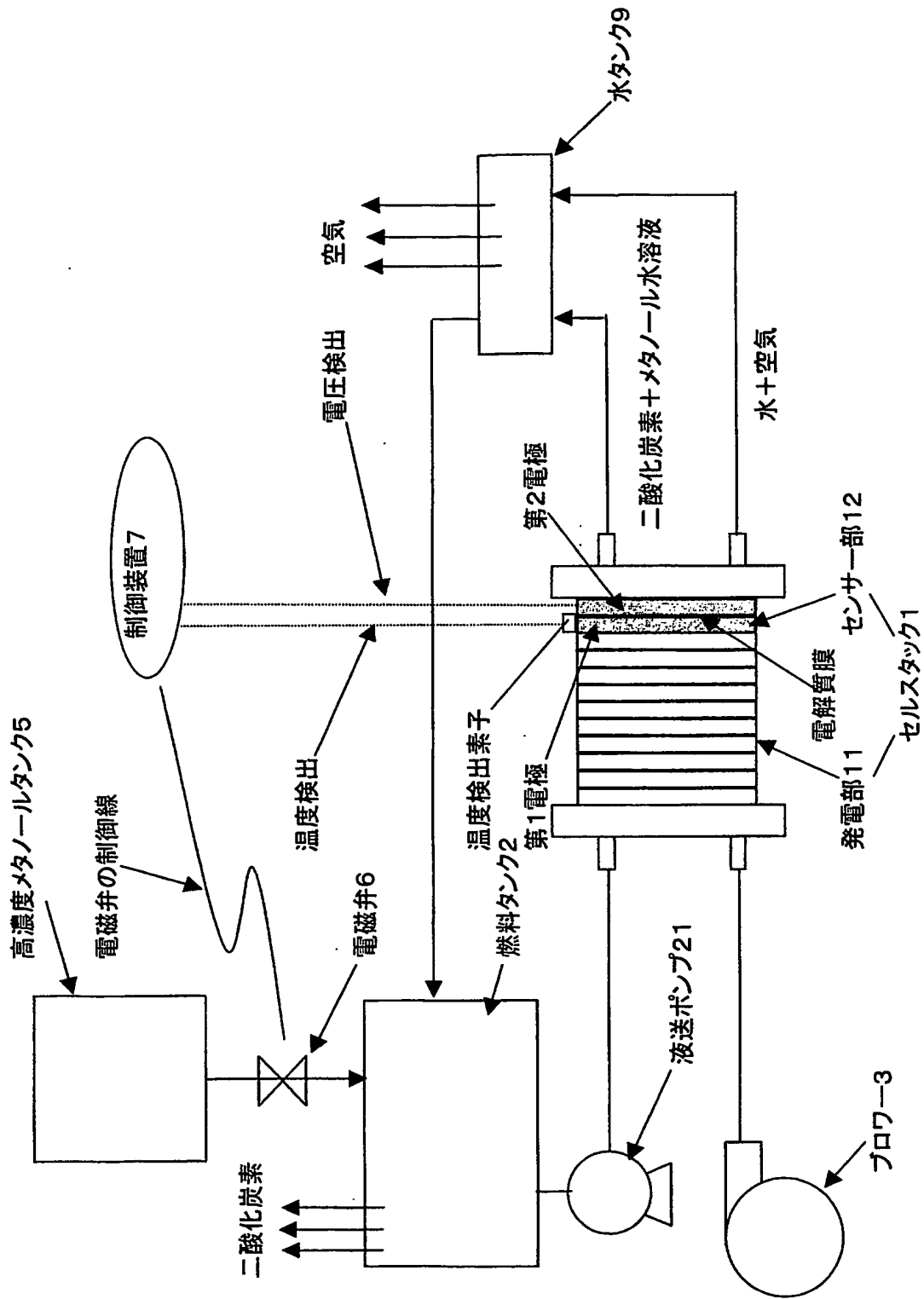


【図 2】

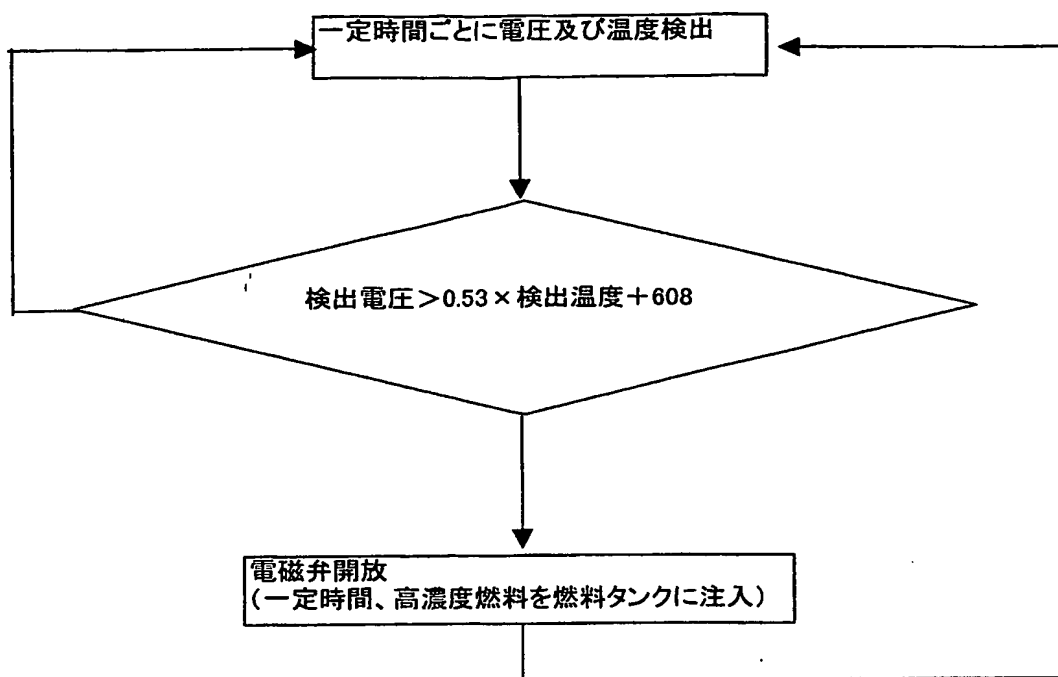




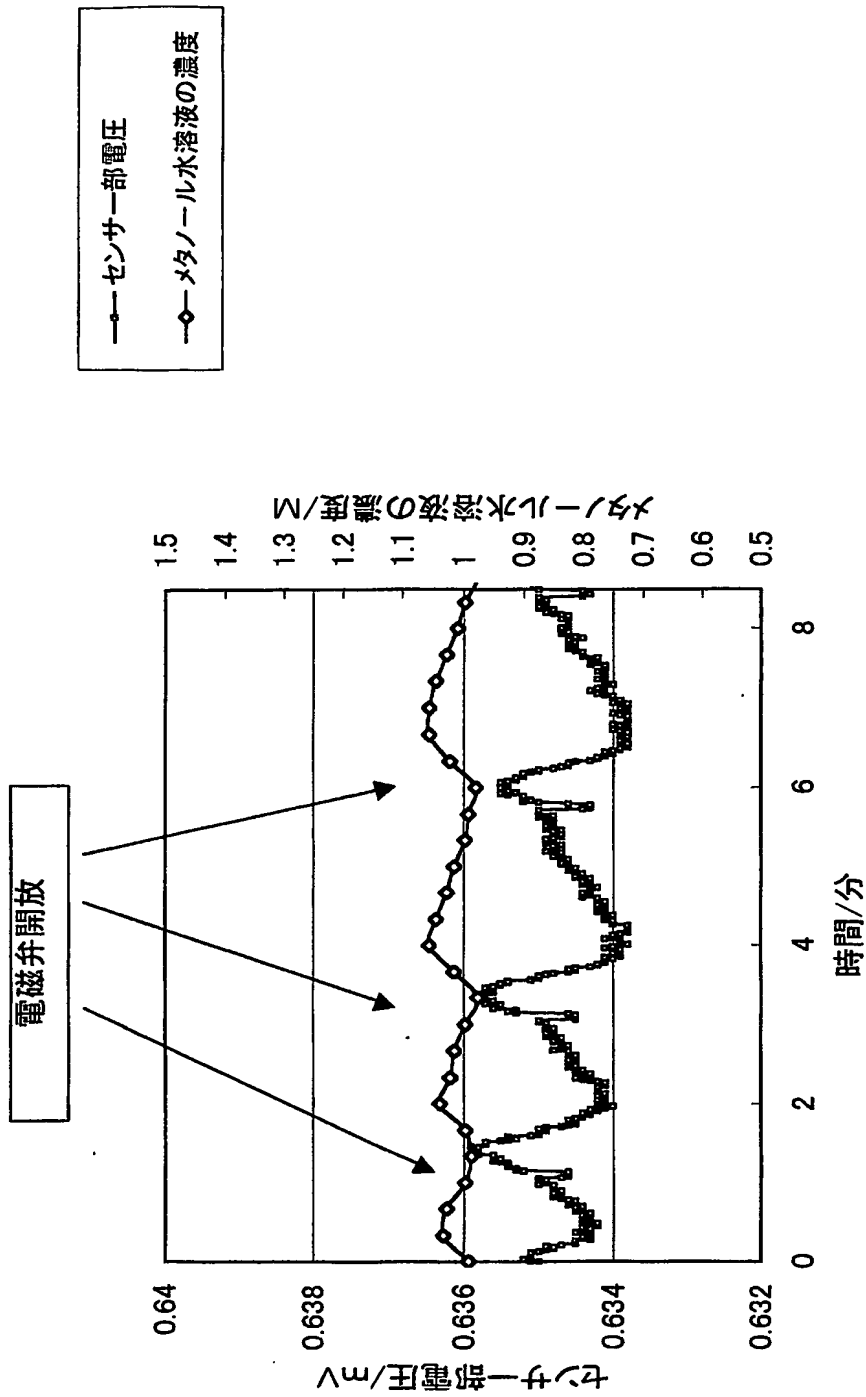
【図3】



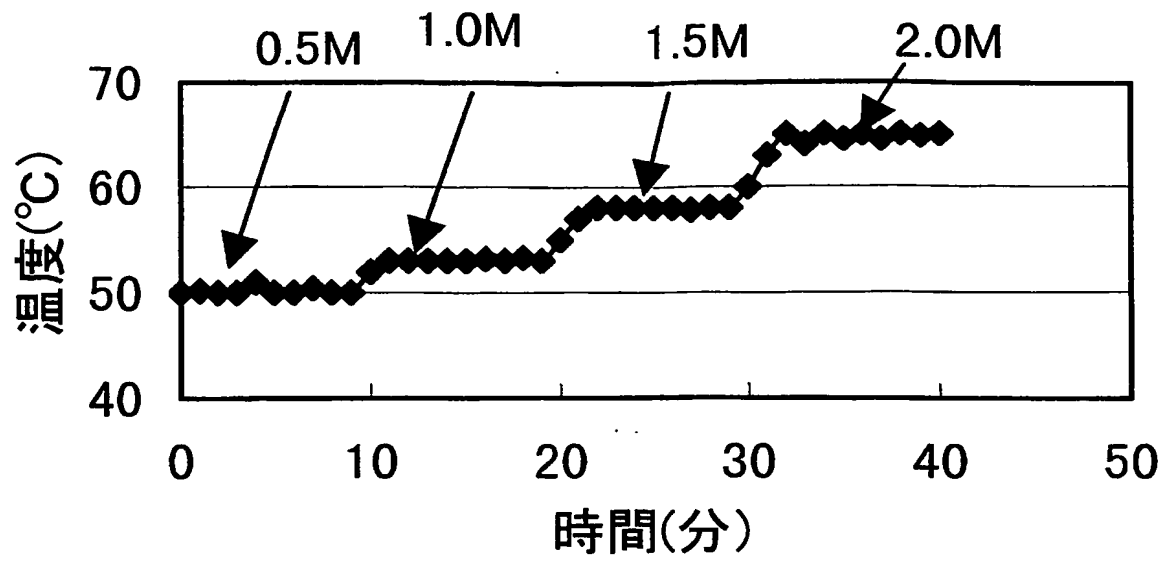
【図 4】



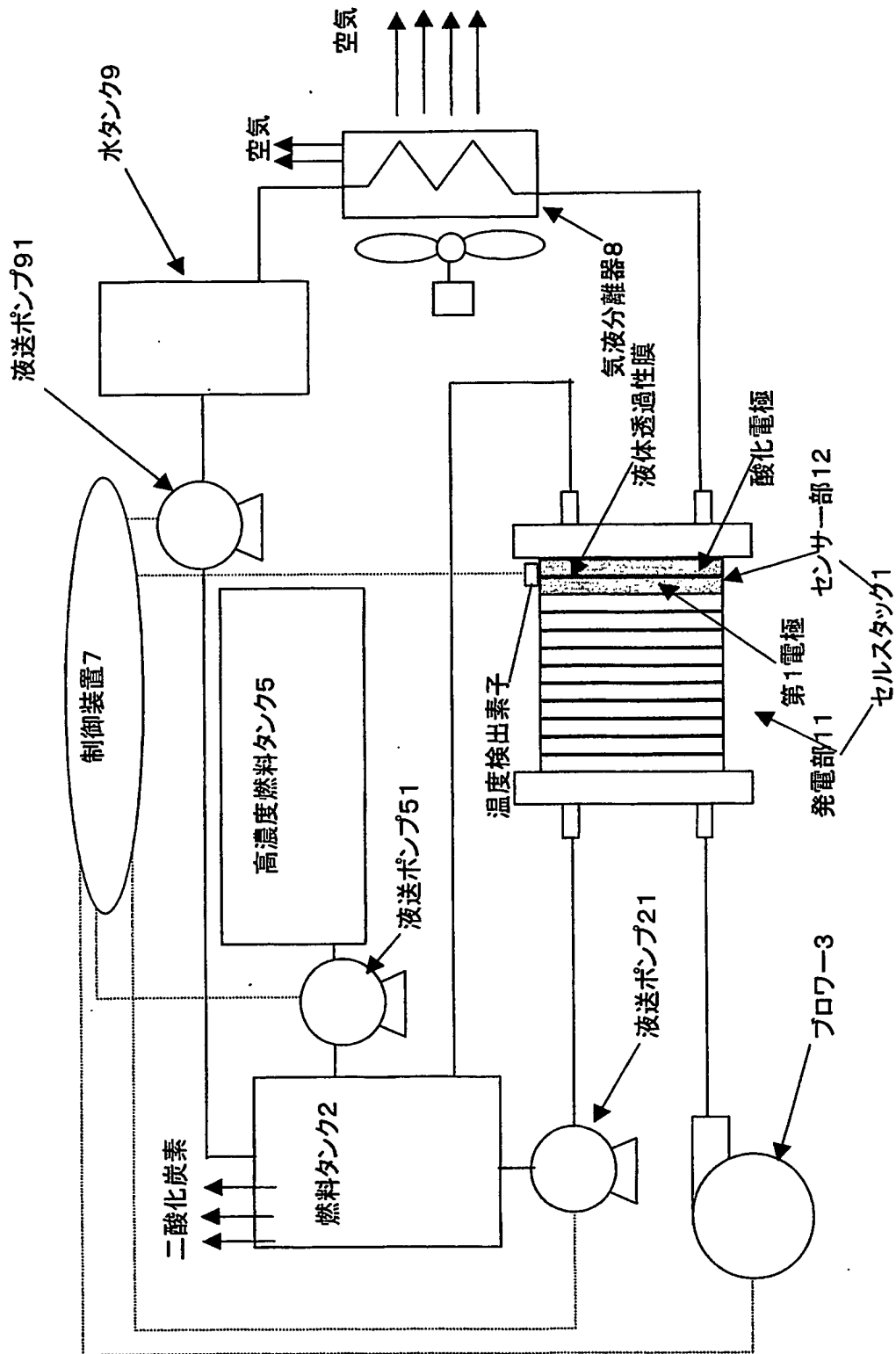
【図 5】



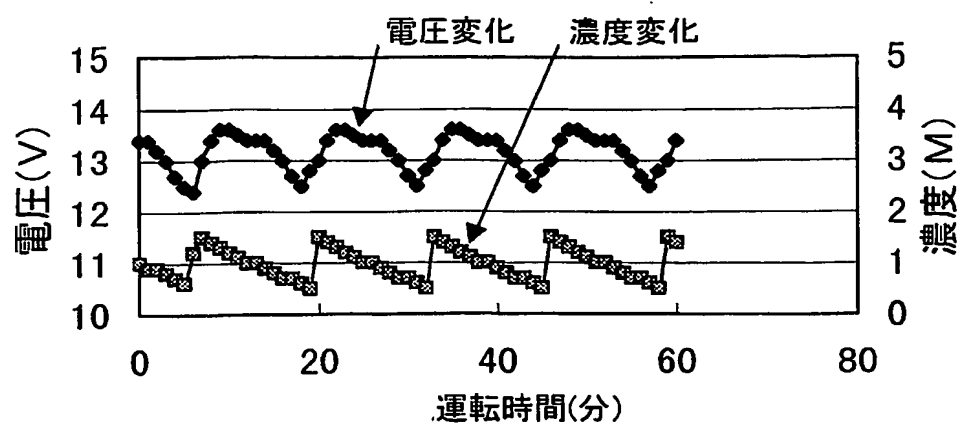
【図 6】



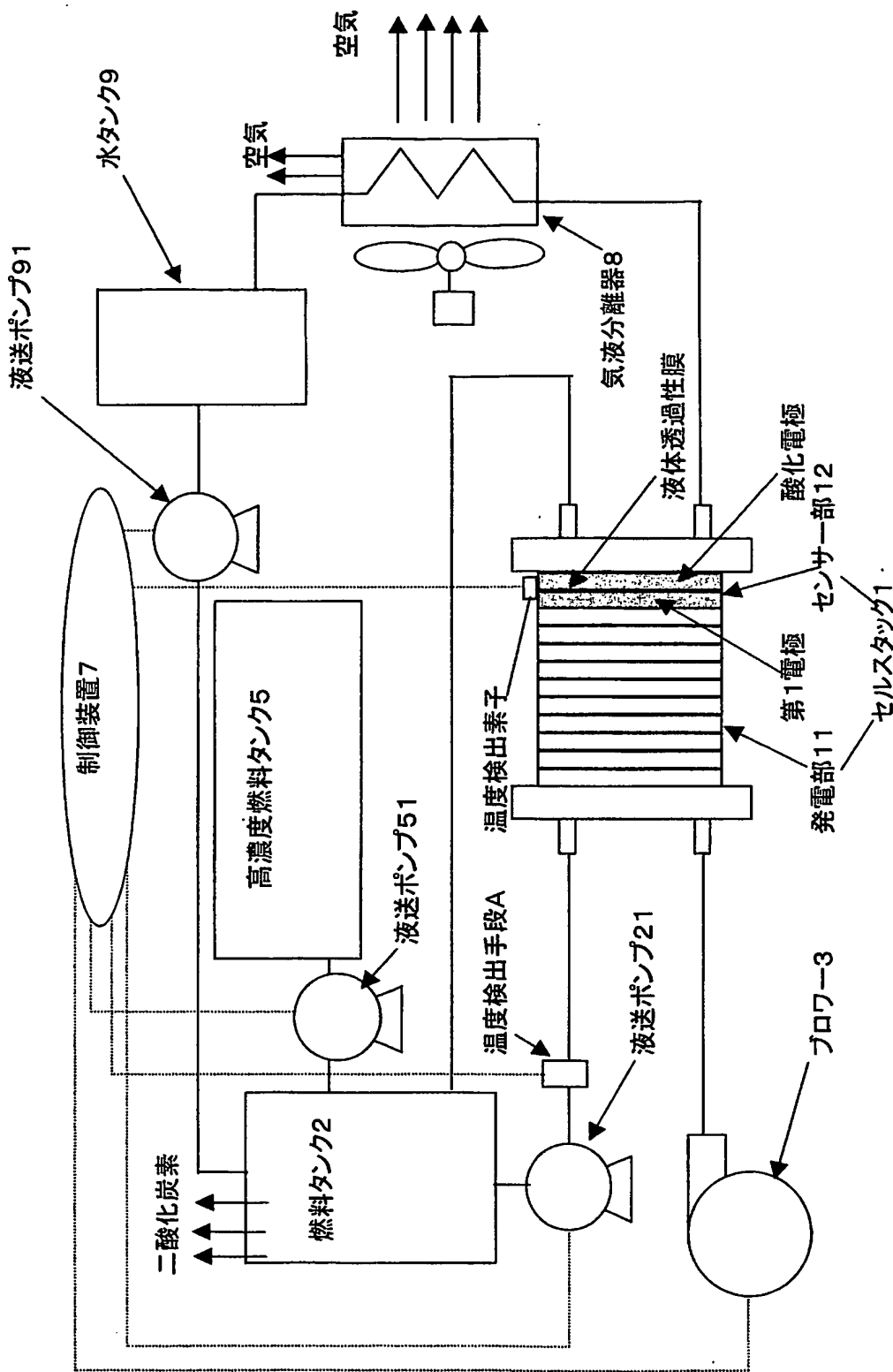
【図7】



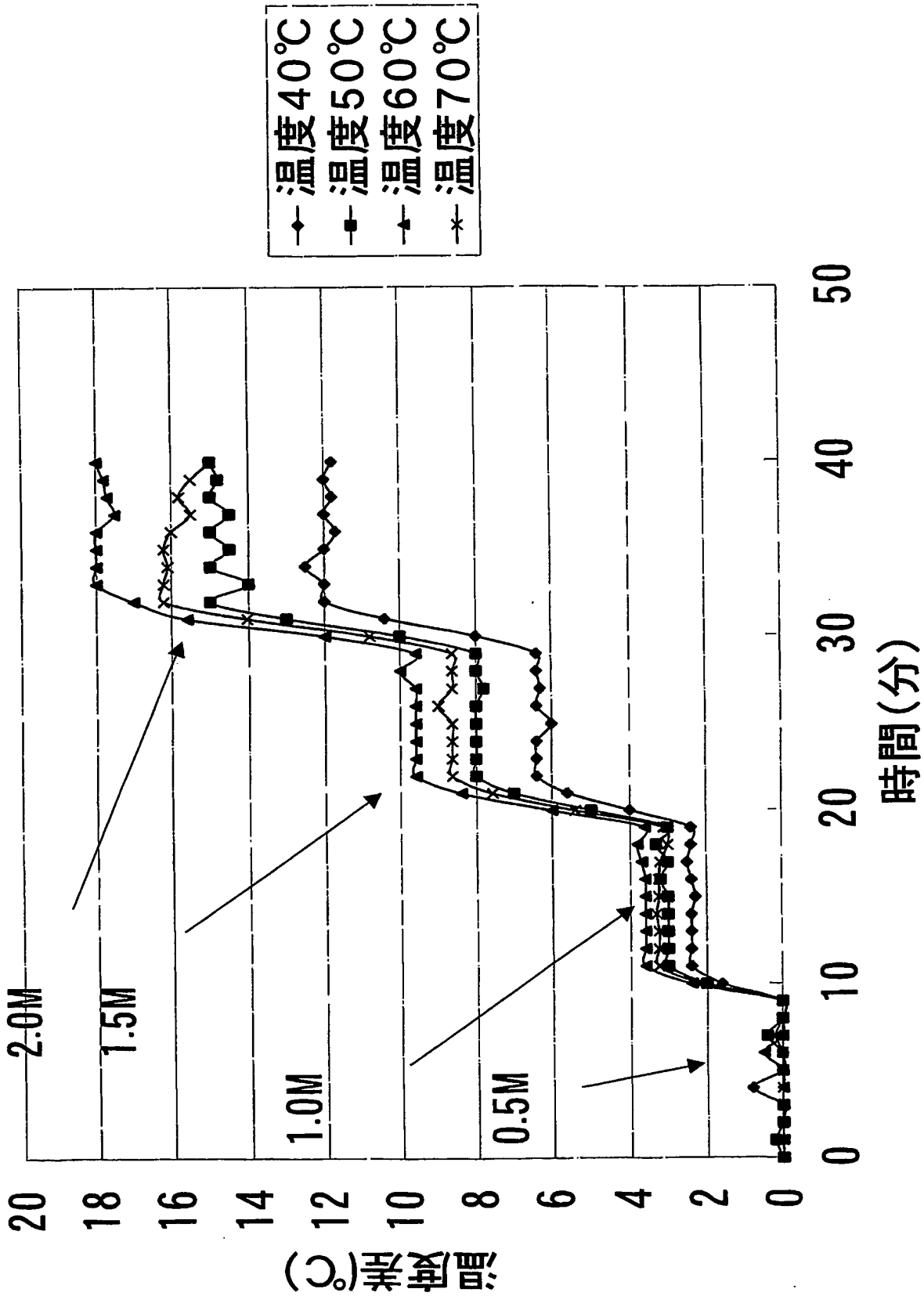
【図 8】



【図 9】

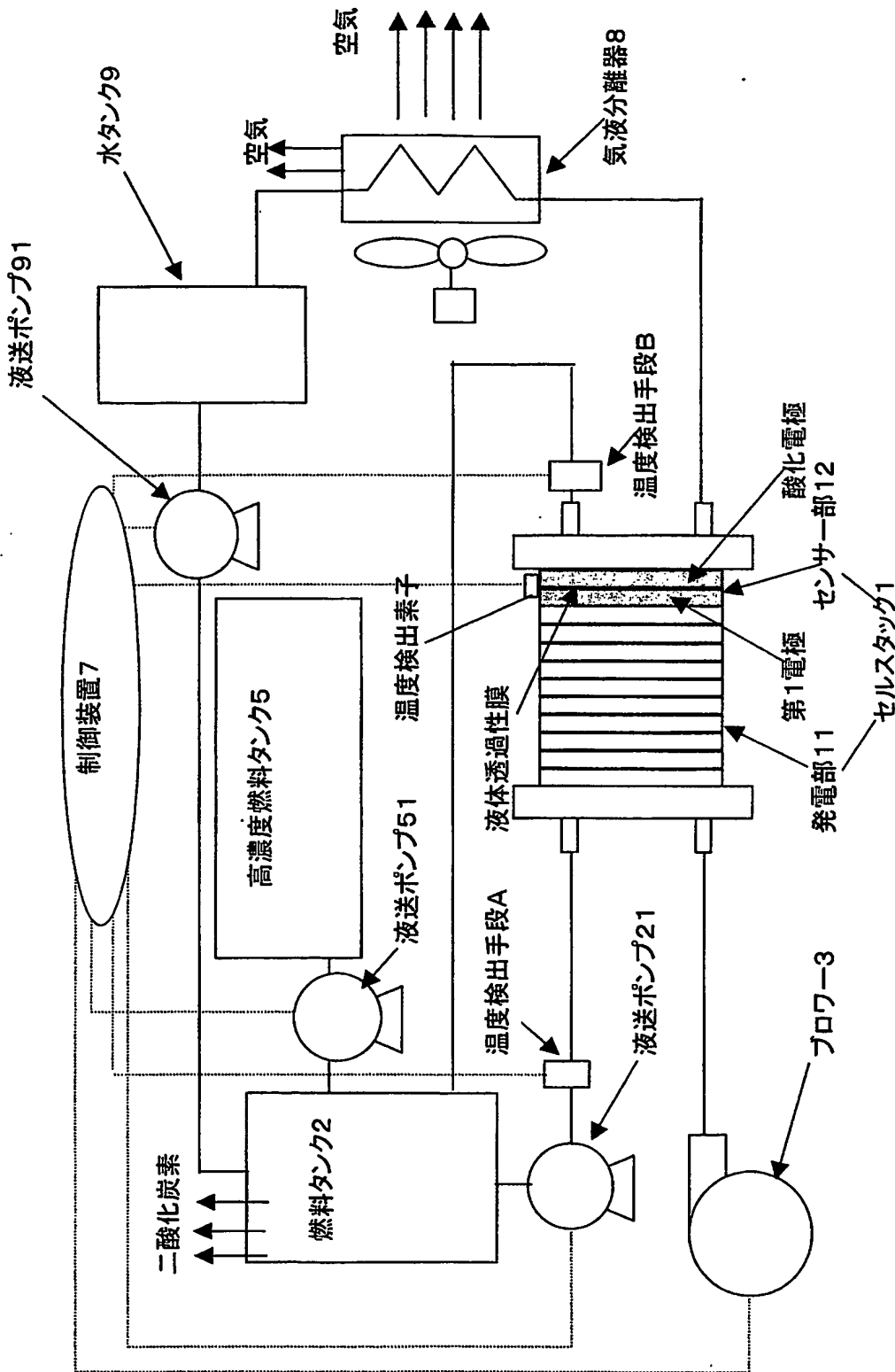


【図10】





【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液体燃料直接供給形燃料電池システムを最適な条件下で運転できるようにする

。【解決手段】 負極と正極とが電解質膜を介して対設され、負極に液体燃料が、正極に酸化剤ガスが供給されるようにしたセルを複数個直列に接続して発電部 11 とし、これに温度検出用素子によって検出された温度に対応させて、液体燃料の濃度を検出するセンサー部 12 を設けてセルスタック 1 とし、前記センサー部 12 からの出力信号に基づいて、高濃度燃料タンク 5 から燃料タンク 2 への高濃度燃料の供給量の制御などを行う制御装置 7 を設けてなる。

【選択図】 図 7

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-275703
受付番号	50301182237
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月16日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 2 7 5 7 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 6 8 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 1 0 月 1 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府高槻市城西町 6 番 6 号

氏 名

株式会社ユアサコーポレーション

2. 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号

氏 名

株式会社ユアサコーポレーション

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**